

550567

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
21 octobre 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/090001 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08F 112/12, 4/48

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/050129

(22) Date de dépôt international : 29 mars 2004 (29.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03/50081 31 mars 2003 (31.03.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-  
MISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE [FR/FR];  
31-33, rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BAL-  
LAND-LONGEAU, Alexia [FR/FR]; 152, rue de  
Boisdenier, F-37000 TOURS (FR). CALONNE, Marc  
[FR/FR]; 32bis, avenue du Général de Gaulle, F-37800  
STE MAURE DE TOURAINE (FR). JOUSSE, Franck  
[FR/FR]; 28, Avenue des Echoppes, F-33600 PESSAC  
(FR). CATALA, Jean-Marie [FR/FR]; 2, Rue Bizet,  
F-67450 MUNDOLSHEIM (FR).

(74) Mandataire : LEHU, Jean; Brevatome, 3, rue du Docteur  
Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR THE PREPARATION OF POLY  $\alpha$ (A)-METHYLSTYRENE

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE POLY ( $\alpha$ -METHYLSTYRENE)

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of  $\alpha$ -methylstyrene by anionic polymerization of an  $\alpha$ -methylstyrene monomer. Said method successively comprises the following steps: a) a stage in which a solution containing the  $\alpha$ -methylstyrene monomer and an aprotic apolar solvent is prepared; b) a stage in which the solution prepared in a) is neutralized including the addition of an efficient amount of at least one monofunctional organometallic initiator to said solution in order to neutralize the protic sources of the solution prepared in a); a stage in which the solution obtained in b) is cooled to a temperature of less than 0 °C; d) a stage in which polymerization is initiated, including the addition of a predetermined amount of said monofunctional initiator to the solution cooled in c); e) a stage in which polymerization is propagated, including the addition of an aprotic polar solvent to the solution prepared in d); f) a termination stage including the addition of a protic polar solvent to the solution prepared in e).

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un procédé de préparation de poly ( $\alpha$ -méthylstyrène) par polymérisation anionique du monomère ( $\alpha$ -méthylstyrène, ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes : a) une étape de préparation d'une solution comprenant le monomère ( $\alpha$ -méthylstyrène et un solvant apolaire aprotique ; b) une étape de neutralisation de la solution préparée en a) comprenant l'ajout à cette solution d'une quantité efficace d'au moins un amorceur organométallique monofonctionnel, de manière à neutraliser les sources protiques de la solution préparée en a); c) une étape de refroidissement de la solution obtenue en b) à une température inférieure à 0°C ; d) une étape d'amorçage de la polymérisation comprenant l'ajout à la solution refroidie en c) d'une quantité prédéterminée dudit amorceur monofonctionnel ; e) une étape de propagation de la polymérisation comprenant l'ajout à la solution préparée en d) d'un solvant polaire aprotique, ledit solvant étant ajouté en quantité inférieure à celle du solvant apolaire aprotique ; f) une étape de terminaison comprenant l'ajout à la solution préparée en e) d'un solvant polaire protique.

WO 2004/090001 A1

**PROCEDE DE PREPARATION DE POLY( $\alpha$ -METHYLSTYRENE)****DESCRIPTION****DOMAINE TECHNIQUE**

5

La présente invention se rapporte à un nouveau procédé de préparation de poly( $\alpha$ -méthylstyrène).

Le poly( $\alpha$ -méthylstyrène) est un polymère thermoplastique qui trouve son application dans de nombreux domaines, en particulier dans le domaine de l'élaboration des matériaux destinés à des expériences de fusion par confinement inertiel, dans le domaine de l'élaboration de surface de dépôt ou de mandrin dépolymérisable.

15

**ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE**

Classiquement, le poly( $\alpha$ -méthylstyrène) (intitulé PAMS dans la suite de cette description) est préparé par polymérisation anionique du monomère  $\alpha$ -méthylstyrène.

20

De façon générale, la polymérisation anionique correspond à une polymérisation en chaîne au cours de laquelle des monomères s'additionnent sur une chaîne présentant en extrémité une espèce anionique associée à une espèce cationique. La particularité de cette polymérisation réside dans la possibilité de préparer des polymères sans les réactions secondaires observées habituellement en polymérisation radicalaire classique, à savoir les réactions de transfert et de

25

terminaison, intervenant au cours de l'étape de propagation d'une polymérisation radicalaire classique.

Dès 1959, les auteurs Cormick et al dans l'article 'Molecular Weight Distribution of Anionically Polymerized  $\alpha$ -Methylstyrene' dans Journal of Polymer Science, Vol.XLI, p 327-331(1959) [1] ont décrit un procédé de préparation du PAMS par polymérisation anionique comprenant les étapes suivantes :

- une étape d'initiation consistant à additionner dans une solution contenant le monomère  $\alpha$ -méthylstyrene et du tétrahydrofurane un amorceur bifonctionnel du type complexe naphthalène sodium ;

- une étape de propagation engendrée par le refroidissement de la solution résultant de la précédente étape à une température inférieure à 0°C ;

- une étape de terminaison par addition d'eau et de méthanol.

Toutefois, la mise en œuvre de ce procédé présente l'inconvénient d'engendrer des polymères à indice de polydispersité élevé (pouvant aller jusqu'à 1,5), et à masses molaires relativement faibles.

Les auteurs Tsunashima et al. dans l'article 'On the anionic Preparation of Poly( $\alpha$ -méthylstyrene)' dans Bull.Inst.Chem.Res., Kyoto Univ., Vol.46, N°2, 1968 [2] proposent un procédé de polymérisation anionique du monomère  $\alpha$ -méthylstyrene dans le tétrahydrofurane, mais cette fois-ci en présence d'un amorceur monofonctionnel (c'est-à-dire possédant un seul centre actif), plus précisément en présence de butyllithium. Dans ce procédé, la vitesse

de l'étape de propagation est extrêmement élevée par rapport à celle de l'étape d'amorçage, ce qui a pour effet d'augmenter l'indice de polydispersité, dans la mesure où l'amorçage ne s'effectue pas au même moment  
5 pour l'ensemble des chaînes de polymère.

Selon une toute autre démarche, les auteurs Abe et al dans l'article 'Dilute Solution Properties of Monodisperse Poly( $\alpha$ -méthylstyrene)' dans Bulletin of  
10 the Chemical Society of Japan, vol 41, 2330-2336 (1968) [3] ont proposé un procédé de préparation de PAMS par polymérisation anionique de l'( $\alpha$ -méthylstyrène) dans le THF en présence d'un amorceur particulier, constitué par un complexe de naphthalène sodium. Ce procédé  
15 conduit à un échantillon de polymères présentant des masses molaires inhomogènes. Pour atténuer l'inhomogénéité de l'échantillon, les auteurs susmentionnés proposent de fragmenter l'échantillon en polymères de masses molaires proches les unes des  
20 autres, en soumettant cet échantillon à un traitement dans un appareillage complexe intitulé 'colonne de Desreux'.

Ce procédé nécessite, comme il ressort du paragraphe ci-dessus, après polymérisation, une étape  
25 de fragmentation complexe et de ce fait, rend ce procédé difficilement transposable à grande échelle.

Ainsi, les procédés de préparation de poly( $\alpha$ -méthylstyrène) de l'art antérieur présentent  
30 tous l'un ou plusieurs des inconvénients suivants :

- du fait d'une étape de propagation se déroulant à une vitesse supérieure à celle de l'étape d'amorçage, ils conduisent généralement à des polymères inhomogènes en longueur de chaîne, c'est-à-dire à des polymères présentant un indice de polydispersité supérieure à 1,1 ;

- ils sont difficiles à mettre en œuvre, car ils impliquent, pour certains, une étape de fragmentation destinée à diminuer l'inhomogénéité d'un échantillon de polymères ;

- ils ne permettent pas à la fois un contrôle de l'indice de polydispersité et de la masse molaire des polymères obtenus.

Le but de la présente invention est de proposer un procédé de préparation de PAMS, qui permette l'obtention d'un PAMS avec un contrôle à la fois de l'indice de polydispersité et de la masse molaire dudit polymère, et qui ne présente pas les inconvénients des procédés décrits dans l'art antérieur.

Le but de la présente invention est de proposer un procédé de préparation de PAMS, qui soit de mise en œuvre simple et de coût peu élevé.

## EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ce but et d'autres encore sont atteints par la présente invention, qui consiste en un procédé de préparation d'un polymère poly( $\alpha$ -méthylstyrène) par polymérisation anionique du monomère  $\alpha$ -méthylstyrène,

ledit procédé comprenant successivement les étapes suivantes :

a) une étape de préparation d'une solution comprenant le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène et un solvant apolaire aprotique ;

b) une étape de neutralisation de la solution préparée en a) comprenant l'ajout à cette solution d'une quantité efficace d'au moins un amorceur organométallique monofonctionnel, de manière à neutraliser les sources protiques de la solution préparée en a) ;

c) une étape de refroidissement de la solution obtenue en b) à une température inférieure à 0°C ;

d) une étape d'amorçage de la polymérisation comprenant l'ajout à la solution refroidie obtenue en c) d'une quantité prédéterminée dudit amorceur organométallique monofonctionnel ;

e) une étape de propagation de la polymérisation comprenant l'addition à la solution obtenue en d) d'un solvant polaire aprotique, ledit solvant polaire aprotique étant ajouté en une quantité inférieure à celle du solvant apolaire aprotique ;

f) une étape de terminaison comprenant l'ajout à la solution obtenue en e) d'un solvant polaire protique.

Ainsi, le procédé comporte une première étape de préparation d'une solution comprenant le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène et un solvant apolaire aprotique. Cette étape de préparation consiste à

ajouter, de préférence sous agitation et à température ambiante à un solvant apolaire aprotique le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène ou vice-versa.

De préférence, le solvant apolaire aprotique utilisé dans cette étape est un solvant présentant une constante diélectrique inférieure à 4.

Des solvants particulièrement avantageux répondant à ce critère peuvent être des hydrocarbures aromatiques comprenant de 6 à 10 atomes de carbone, tels que le toluène, le benzène ou des hydrocarbures aliphatiques.

De préférence, le solvant apolaire aprotique utilisé dans cette étape est le toluène.

Le procédé de l'invention comprend également une étape de neutralisation b) destinée à éliminer toute source protique présente dans la solution préparée lors de l'étape a). Cette étape de neutralisation consiste dans le cadre de ce procédé à ajouter à la solution préparée lors de l'étape a) un amorceur organométallique monofonctionnel, c'est-à-dire une molécule apte à assurer grâce à la présence d'un unique centre actif ou fonction réactive, la création d'anions à partir du monomère lors de l'étape d'amorçage subséquente. Ce type d'amorceur peut être également intitulé amorceur à site unique (correspondant à la terminologie anglo-saxonne 'single-site initiator'). Lors de l'étape de neutralisation, l'amorceur susmentionné a pour rôle de capter les protons présents dans la solution. Concrètement, l'ajout, de préférence, en goutte en goutte, de

l'amorceur monofonctionnel en vue de neutraliser la solution préparée en a) s'accompagne d'un changement de couleur de ladite solution et d'une stabilisation de ladite couleur, lorsque la neutralisation est achevée.

5 L'avancement de l'étape de neutralisation peut être suivi par mesure de l'absorbance de la solution, dans laquelle on additionne l'amorceur monofonctionnel, ladite addition étant maintenue jusqu'à obtention d'une solution présentant une absorbance sensiblement  
10 constante en fonction du temps.

De préférence, l'avancement de l'étape de neutralisation est suivi au moyen d'une cellule UV. Cette cellule UV permettra avantageusement de mesurer avec précision le suivi de l'évolution de l'absorbance  
15 lors de l'ajout de l'amorceur monofonctionnel et de stopper cet ajout dès lors que l'on constate une absorbance sensiblement constante en fonction du temps. De préférence, l'étape de préparation a) et l'étape de neutralisation b) sont réalisées à température  
20 ambiante.

Une fois l'étape de neutralisation achevée, le procédé de l'invention comprend également une étape de refroidissement de la solution obtenue en b) à une température inférieure ou égale à 0°C.

25 De préférence, l'étape de refroidissement consiste à refroidir la solution obtenue en b) à une température allant de -50 à -10°C, encore plus préférentiellement, allant de -50 à -25°C.

L'utilisation d'une telle gamme de  
30 température contribue avantageusement à stabiliser les

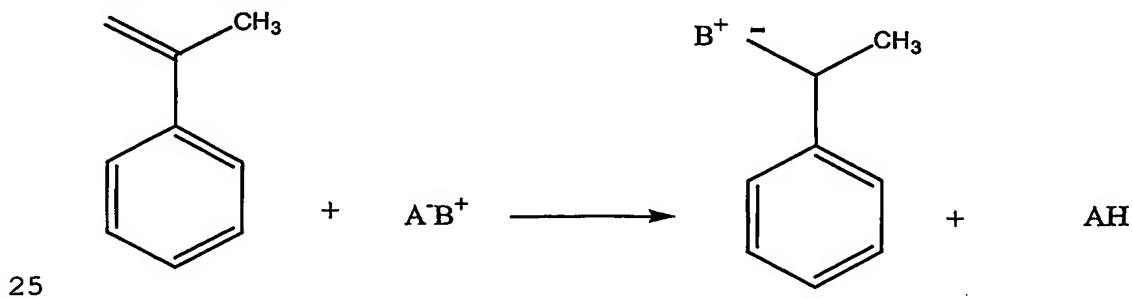


carbanions qui se formeront lors de l'étape d'amorçage subséquente.

Dans la mesure où il s'agit d'un procédé de polymérisation anionique, le procédé de l'invention comprend également une étape d'amorçage, c'est-à-dire une étape consistant à transformer le monomère ( $\alpha$ -méthylstyrène) en centre actif anionique. Plus précisément, cette étape d'amorçage, dans le cadre de l'invention, consiste à ajouter à la solution obtenue à l'issue de l'étape b) une quantité prédéterminée de l'amorceur organométallique monofonctionnel susmentionné (utilisé lors de l'étape de neutralisation), c'est-à-dire la quantité nécessaire d'amorceur pour créer des monomères activés destinés à réagir au cours de la réaction de polymérisation pour donner un polymère à masse molaire donnée.

L'originalité de cette étape réside dans le fait, qu'elle est réalisée dans un solvant apolaire aprotique.

Lors de l'étape d'amorçage, le monomère ( $\alpha$ -méthylstyrène) est activé par réaction avec l'amorceur monofonctionnel (symbolisé par AB ci-dessus) selon la réaction suivante :



Dans la mesure où l'étape d'amorçage s'effectue dans un solvant apolaire aprotique, le monomère activé se retrouve sous la forme d'une paire d'ions non dissociés du fait du pouvoir non dissociant du solvant. Par conséquent, dans la mesure où le monomère activé existe sous forme de paire d'ions, il ne peut pas réagir avec les autres monomères activés présents en solution et l'étape de propagation ne peut ainsi pas démarrer.

De plus, le fait d'utiliser un amorceur organométallique monofonctionnel a pour conséquence que, lors de l'étape de propagation, il n'y aura propagation des chaînes de polymère qu'à une seule extrémité, d'où la formation de polymères à faible dispersion dans les masses moléculaires et par conséquent un faible indice de polydispersité.

De préférence, l'amorceur organométallique monofonctionnel est un composé organolithien. Plus précisément, ce composé organolithien peut être choisi dans le groupe constitué par le n-butyllithium, le sec-butyllithium, le tert-butyllithium.

Enfin, l'étape de propagation du procédé de l'invention comprend l'addition à la solution préparée en c) d'un solvant polaire aprotique en une quantité inférieure à celle du solvant apolaire aprotique. De préférence, la quantité de solvant polaire aprotique correspond à moins de 10 % en volume du volume total de solvant (solvant apolaire aprotique + solvant polaire aprotique).

Ainsi, en ajoutant un solvant polaire aprotique en quantité inférieure à celle du solvant apolaire aprotique, on assure la dissociation des paires d'ions (ce qui permet le démarrage de la propagation) en limitant la vitesse de propagation, laquelle engendrerait, si elle était trop rapide, une augmentation considérable de l'indice de polydispersité, ce qui n'est pas le but recherché.

On précise que, selon l'invention, dans ce qui précède et ce qui suit, on entend par solvant polaire aprotique un solvant présentant avantageusement une constante diélectrique supérieure à 13.

Il est entendu que ce solvant devra être parfaitement miscible dans le solvant apolaire aprotique utilisé pour l'étape de préparation a) susmentionnée et devra être utilisable à basse température, par exemple à des températures s'échelonnant entre -25 et -50°C.

Des solvants particulièrement avantageux répondant à ces critères peuvent être choisis dans le groupe constitué par le tétrahydrofuranne, le tétrahydropyranne.

L'originalité de cette étape réside dans le fait d'ajouter un solvant polaire aprotique à la solution résultant de l'étape d'amorçage, cette solution contenant uniquement des paires d'ions non dissociées. L'ajout de ce solvant dissocie de manière simultanée les paires d'ions et libèrent ainsi les monomères activés, qui vont pouvoir ainsi réagir entre eux pour former le polymère adéquat. L'ajout de ce

solvant donne ainsi le point de départ de l'étape de propagation et de ce fait, contribue à ce que la propagation de la polymérisation s'effectue de manière quasi simultanée à partir de chacun des monomères  
5 activés et permet, en conséquence, d'obtenir, à l'issue de cette étape, un échantillon de polymères très homogène, c'est-à-dire un échantillon constitué de polymères présentant des masses molaires en nombre très proches les unes des autres.

10 Ceci n'est pas le cas des procédés décrits dans l'art antérieur, où l'étape de propagation démarre avant même que l'étape d'amorçage ne soit achevée, ce qui a pour conséquence d'engendrer des échantillons inhomogènes, c'est-à-dire un échantillon constitué de  
15 polymères présentant des masses molaires très variées, soit un indice de polydispersité élevé.

De préférence, l'étape de préparation a), l'étape de neutralisation b), l'étape d'amorçage d) et l'étape de propagation sont réalisées sous une  
20 atmosphère de gaz inerte.

On précise que, par gaz inerte, on entend un gaz constitué d'éléments chimiquement inactifs. Ce gaz peut être de l'argon, de l'hélium, de l'azote.

25 Le procédé comprend également une étape de terminaison comprenant l'ajout à la solution préparée en d) d'un solvant polaire protique tel qu'un alcool anhydre (éthanol, hexanol). Cette étape intervient lorsque les monomères ont été complètement consommés  
30 pour entrer dans la constitution du PAMS. La fin de l'étape de propagation peut être située grâce à une

étude cinétique réalisée préalablement à la mise en œuvre du procédé, le but de cette étude cinétique étant de suivre la consommation en monomère en fonction du temps et de suivre la linéarité des masses molaires obtenues en fonction du rendement. Il est entendu que  
5 cette étude cinétique est tout à fait à la portée de l'homme du métier. De préférence, la solution obtenue en f) est ramenée à température ambiante.

Enfin le procédé de l'invention peut  
10 comprendre, en outre, après l'étape de terminaison, une étape d'isolement du poly( $\alpha$ -méthylstyrène). Cette étape d'isolement est réalisée par exemple par coulée du mélange réactionnel résultant de l'étape f) dans du méthanol, suivie d'une filtration et d'un séchage du  
15 poly( $\alpha$ -méthylstyrène) obtenu.

En pratique, le procédé de l'invention peut être mis en œuvre de la manière décrite ci-dessous.

Dans un réacteur spécifique, présentant un  
20 volume de 100 à 1500 mL, de préférence relié à un cryostat et à une cellule UV, on introduit, de préférence sous agitation et sous atmosphère de gaz inerte le solvant apolaire aprotique et le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène. De préférence, le solvant utilisé est  
25 préalablement purifié par distillation sous atmosphère inerte et sur desséchant (tel que le sodium). Ensuite, l'étape de neutralisation est réalisée en ajoutant l'amorceur organométallique monofonctionnel au mélange précédent, de préférence à température ambiante.  
30 L'ajout s'effectue préférentiellement de manière très lente, par exemple, par goutte-à-goutte, alors que

parallèlement la cellule UV détermine l'absorbance de la solution en fonction du temps. Une fois la neutralisation atteinte, une très légère coloration jaune est obtenue et la solution présente une valeur  
5 d'absorbance sensiblement constante en fonction du temps. Ensuite, la température du mélange est abaissée, par exemple, entre -50 et -25°C puis on ajoute la quantité théorique d'amorceur organométallique monofonctionnel nécessaire à l'obtention d'un polymère  
10 à masses molaires en nombre souhaité, de préférence élevées. On agite le mélange à la température fixée précédemment pendant une durée pouvant s'échelonner de 1 à 8 heures. L'achèvement de l'étape d'amorçage peut être détecté également par cellule UV, cet achèvement  
15 se traduisant par une solution présentant une absorbance sensiblement constante en fonction du temps.

Une fois l'étape d'amorçage achevée, on ajoute une quantité donnée de solvant polaire aprotique avantageusement préalablement purifié par distillation,  
20 par exemple sous argon et sur desséchant, le volume de solvant polaire aprotique ajouté étant inférieur à celui du solvant apolaire aprotique, le solvant polaire aprotique représentant, de préférence, moins de 10% en volume par rapport au volume de solvant (solvant  
25 apolaire aprotique + solvant polaire aprotique). La solution vire au rouge. L'étape de propagation est effectuée de préférence, sous agitation à une température s'échelonnant de préférence, de -50 à -25°C pendant une durée, par exemple de 3 à 50 heures de  
30 manière à former le polymère souhaité. Enfin, le procédé de polymérisation est achevé par une étape de

terminaison par ajout d'un solvant polaire protique tel qu'un alcool anhydre (éthanol, hexanol). Le mélange réactionnel est ensuite ramené, de préférence, à température ambiante et le polymère obtenu est alors  
5 isolé par précipitation dans du méthanol puis par filtration suivie d'un séchage.

Ainsi, le procédé de préparation de PAMS selon l'invention présente les avantages suivants :

10 - grâce à la séparation des étapes d'amorçage et de propagation, en raison de l'emploi judicieux de deux catégories de solvant pour réaliser ces étapes, ce procédé permet d'obtenir un contrôle précis de ces étapes ;

15 - grâce au contrôle précis des étapes susmentionnées, le procédé de l'invention permet un contrôle à la fois de l'indice de polydispersité et de la masse molaire du polymère obtenu et permet l'accès à des polymères présentant un indice de polydispersité  
20 (inférieur à 1,1) et des masses molaires élevées (supérieures à 300 000 g.mol<sup>-1</sup> par rapport à un étalonnage avec des polystyrènes standards) ;

- grâce au contrôle des différentes étapes entrant en jeu dans ce procédé, on accède ainsi à un  
25 procédé parfaitement reproductible ;

- grâce au contrôle desdites étapes, il permet de préparer des lots de masse supérieure à 200 g, si souhaitée.

L'invention va maintenant être décrite au  
30 regard des exemples particuliers suivants, qui sont donnés, à titre illustratif et non limitatif.

**EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

Les exemples qui vont suivre illustrent la préparation de polymères conformes à la présente invention.

5 Dans chacun de ces exemples, il a été mesuré la masse molaire en nombre et l'indice de polydispersité.

Les masses molaires en nombre et l'indice de polydispersité ont été déterminées par  
10 chromatographie d'exclusion stérique. La chromatographie d'exclusion stérique est basée sur le principe de la chromatographie liquide. Dans le cadre de ces exemples, le solvant d'élution correspond à du THF et le dispositif chromatographique comprend quatre  
15 colonnes montées en série et équipé d'un détecteur réfractométrique (Waters). L'étalonnage est réalisé à partir de polystyrènes standards.

La masse molaire en nombre  $M_n$  correspond à la somme de toutes les masses pondérées par la fraction  
20 en nombre.

La masse molaire en poids  $M_w$  correspond à la somme de toutes les masses pondérées par un coefficient  $w_i$ , qui représente la fraction en poids des espèces présentes ( $\sum w_i = 1$ ).

25 L'indice de polydispersité  $I_p$  correspond au rapport de la masse molaire en poids sur la masse molaire en nombre et caractérise la dispersion des masses autour de la masse moyenne.

Dans chacun de ses exemples, la quantité  
30 d'amorceur  $n$  à ajouter pour la propagation de la



polymérisation est prédéterminée par la méthode suivante.

On considère que l'on veut préparer un polymère de masse molaire moyenne en nombre, notée 'Mn théorique'. Après une étude cinétique préalable, on considère un rendement de polymérisation R.

La formule de détermination de la quantité prédéterminée d'amorceur à ajouter est la suivante :

$$n = (m / M_n \text{ théorique}) * R$$

dans laquelle :

- n correspond à la quantité prédéterminée d'amorceur, exprimée en moles ;
- m correspond à la masse de monomère à introduire pour obtenir un polymère de masse Mn théorique souhaitée, exprimée en g ;
- Mn théorique correspond à la masse molaire en nombre souhaitée du polymère, exprimée en g.mol<sup>-1</sup> ;
- R correspond au rendement de polymérisation, évaluée grâce à une étude cinétique préalable.

#### EXEMPLE 1.

Cet exemple illustre la préparation de poly( $\alpha$ -méthylstyrène) ayant une masse molaire en nombre de 312000 g.mol<sup>-1</sup> et un indice de polydispersité proche de 1.

Dans un réacteur spécifique de 100 mL relié à un cryostat équipé d'une cellule UV, sont introduits sous argon, du toluène anhydre (55 mL) et le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène (22 g). La phase de neutralisation  
5 suivie grâce à la cellule UV est alors effectuée à température ambiante en ajoutant goutte à goutte du s-BuLi. Lorsque la neutralisation est atteinte, une légère coloration jaune est obtenue et l'absorption UV est stable. Le milieu réactionnel est alors placé à  
10  $-25^{\circ}\text{C}$ . La quantité prédéterminée de s-BuLi ( $7,3 \cdot 10^{-5}$  mol) nécessaire à l'obtention du polymère visé est ajoutée. Pour déterminer cette quantité prédéterminée, un rendement quantitatif est considéré.

Après agitation à cette température pendant  
15 4 heures, le solvant polaire aprotique, le tétrahydrofur anhydre (10 mL) est additionné. Le milieu réactionnel devient alors rouge intense. Après agitation pendant 24 heures à  $-25^{\circ}\text{C}$ , la solution devient visqueuse. Après consommation totale du  
20 monomère, on stoppe la polymérisation en désactivant les sites anioniques, on ajoute 1 mL d'alcool anhydre à basse température et on laisse revenir le mélange à température ambiante. Le mélange est coulé lentement dans le méthanol. Le polymère obtenu est filtré et  
25 séché sous vide à environ  $40^{\circ}\text{C}$ . On obtient 20 g de poly( $\alpha$ -méthylstyrène), soit un rendement de 91%.

La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est exprimée en équivalent polystyrène ;

30 - Masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) =  
312 000 ;

- Indice de polydispersité = 1,06.

EXEMPLE 2.

5                   Cet exemple illustre la préparation de poly( $\alpha$ -méthylstyrène) ayant une masse molaire en nombre de 336 000 g.mol<sup>-1</sup> et un indice de polydispersité proche de 1.

10                   Dans un réacteur spécifique de 700 mL relié à un cryostat équipé d'une cellule UV, sont introduits sous argon, du toluène anhydre (275 mL) et le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène (110 g). La phase de neutralisation suivie grâce à la cellule UV est alors effectuée à  
15 température ambiante en ajoutant goutte à goutte du s-BuLi. Lorsque la neutralisation est atteinte, une légère coloration jaune est obtenue et l'absorption UV est stable. Le milieu réactionnel est alors placé à -25°C. La quantité théorique de s-BuLi ( $3,2 \times 10^{-4}$  mol)  
20 nécessaire à l'obtention du polymère visé est ajoutée. Après agitation à cette température pendant 8 heures, le solvant polaire aprotique, le tétrahydrofurane anhydre (50 mL) est additionné. Le milieu réactionnel devient alors rouge intense. Après agitation pendant 24  
25 heures à -25°C, la solution devient visqueuse. Après consommation totale du monomère, on stoppe la polymérisation en désactivant les sites anioniques, on ajoute 3 mL d'alcool anhydre à basse température et on laisse revenir le mélange à température ambiante. Le  
30 mélange est coulé lentement dans le méthanol. Le polymère obtenu est filtré et séché sous vide à environ

40°C. On obtient 102 g de poly( $\alpha$ -méthylstyrène), soit un rendement de 93%.

La masse molaire moyenne en nombre (Mn) est exprimée en équivalent polystyrène.

- Masse molaire moyenne en nombre (Mn) (en g.mol<sup>-1</sup>) = 336 000 ;
- Indice de polydispersité = 1,05.

### 10 EXEMPLE 3.

Cet exemple illustre la préparation de poly( $\alpha$ -méthylstyrène) ayant une masse molaire en nombre de 330 000 g.mol<sup>-1</sup> et un indice de polydispersité proche de 1.

Dans un réacteur spécifique de 700 mL relié à un cryostat équipé d'une cellule UV, sont introduits sous argon, du toluène anhydre (275 mL) et le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène (110 g). La phase de neutralisation suivie grâce à la cellule UV est alors effectuée à température ambiante en ajoutant goutte à goutte du s-BuLi. Lorsque la neutralisation est atteinte, une légère coloration jaune est obtenue et l'absorption UV est stable. Le milieu réactionnel est alors placé à -25°C. La quantité théorique de s-BuLi ( $3,2 \cdot 10^{-4}$  mol) nécessaire à l'obtention du polymère visé est ajoutée. Après agitation à cette température pendant 8 heures, le solvant polaire aprotique, le tétrahydrofurane anhydre (50 mL) est additionné. Le milieu réactionnel devient alors rouge intense. Après agitation pendant 24

heures à  $-25^{\circ}\text{C}$ , la solution devient visqueuse. Après consommation totale du monomère, on stoppe la polymérisation en désactivant les sites anioniques, on ajoute 3 mL d'alcool anhydre à basse température et on  
5 laisse revenir le mélange à température ambiante. Le mélange est coulé lentement dans le méthanol. Le polymère obtenu est filtré et séché sous vide à environ  $40^{\circ}\text{C}$ . On obtient 100 g de poly( $\alpha$ -méthylstyrène), soit un rendement de 91%.

10

La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est exprimée en équivalent polystyrène

- Masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) =  
330 000 ;

15 - Indice de polydispersité = 1,05.

#### EXEMPLE 4.

Cet exemple illustre la préparation de  
20 poly( $\alpha$ -méthylstyrène) ayant une masse molaire en nombre de 390 000  $\text{g.mol}^{-1}$  et un indice de polydispersité proche de 1.

Dans un réacteur spécifique de 1500 mL  
25 relié à un cryostat équipé d'une cellule UV, sont introduits sous argon, du toluène anhydre (550 mL) et le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène (220 g). La phase de neutralisation suivie grâce à la cellule UV est alors effectuée à température ambiante en ajoutant goutte à  
30 goutte du s-BuLi. Lorsque la neutralisation est atteinte, une légère coloration jaune est obtenue et

l'absorption UV est stable. Le milieu réactionnel est alors placé à  $-25^{\circ}\text{C}$ . La quantité théorique de s-BuLi ( $5,5 \cdot 10^{-4}$  mol) nécessaire à l'obtention du polymère visé est ajoutée. Après agitation à cette température pendant 4 heures, le solvant polaire aprotique, le tétrahydrofurane anhydre (100 mL) est additionné. Le milieu réactionnel devient alors rouge intense. Après agitation pendant 24 heures à  $-25^{\circ}\text{C}$ , la solution devient visqueuse. Après consommation totale du monomère, on stoppe la polymérisation en désactivant les sites anioniques, on ajoute 6 mL d'alcool anhydre à basse température et on laisse revenir le mélange à température ambiante. Le mélange est coulé lentement dans le méthanol. Le polymère obtenu est filtré et séché sous vide à environ  $40^{\circ}\text{C}$ . On obtient 190 g de poly( $\alpha$ -méthylstyrène), soit un rendement de 90%.

La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est exprimée en équivalent polystyrène.

- 20 - Masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) = 390 000 ;
- Indice de polydispersité = 1,05.

# REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation d'un polymère poly( $\alpha$ -méthylstyrène) par polymérisation anionique du monomère  $\alpha$ -méthylstyrène, ledit procédé comprenant  
5 successivement les étapes suivantes :

a) une étape de préparation d'une solution comprenant le monomère  $\alpha$ -méthylstyrène et un solvant apolaire aprotique ;

b) une étape de neutralisation de la  
10 solution préparée en a) comprenant l'ajout à cette solution d'une quantité efficace d'au moins un amorceur organométallique monofonctionnel, de manière à neutraliser les sources protiques de la solution préparée en a) ;

c) une étape de refroidissement de la  
15 solution obtenue en b) à une température inférieure à 0°C ;

d) une étape d'amorçage de la polymérisation comprenant l'ajout à la solution  
20 refroidie obtenue en c) d'une quantité prédéterminée dudit amorceur organométallique monofonctionnel ;

e) une étape de propagation de la polymérisation comprenant l'addition à la solution obtenue en d) d'un solvant polaire aprotique, ledit  
25 solvant polaire aprotique étant ajouté en une quantité inférieure à celle du solvant apolaire aprotique ;

f) une étape de terminaison comprenant l'ajout à la solution obtenue en e) d'un solvant polaire protique.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le solvant apolaire aprotique est choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbures aromatiques comportant de 6 à 10 atomes de carbone, les hydrocarbures  
5 aliphatiques.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le solvant apolaire aprotique est le toluène.

10

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'amorceur organométallique monofonctionnel est un composé organolithien.

15

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le composé organolithien est choisi dans le groupe constitué par le n-butyllithium, le sec-butyllithium, le tert-butyllithium.

20

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'étape de neutralisation b) est suivie au moyen d'une cellule UV.

25

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape de préparation a), l'étape de neutralisation b), sont réalisées à température ambiante.

30

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape de



refroidissement consiste à refroidir la solution obtenue en b) à une température allant de -50 à -10°C, de préférence, allant de -50 à -25°C.

- 5                    9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le solvant polaire aprotique est choisi dans le groupe constitué par le tétrahydrofuranne, le tétrahydropyranne.
- 10                   10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le solvant polaire aprotique est le tétrahydrofuranne.
- 15                   11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel l'étape de préparation a), l'étape de neutralisation b), l'étape d'amorçage d) et l'étape de propagation e) sont réalisées sous atmosphère de gaz inerte.
- 20                   12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comprenant, en outre, après l'étape de terminaison f), une étape d'isolement du poly( $\alpha$ -méthylstyrène).
- 25                   13. Procédé selon la revendication 12, dans lequel l'étape d'isolement du poly( $\alpha$ -méthylstyrène) s'effectue par coulée dans du méthanol du mélange réactionnel résultant de l'étape f), suivie d'une filtration et d'un séchage du poly( $\alpha$ -méthylstyrène)
- 30 obtenu.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/050129

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F112/12 C08F4/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1 076 897 A (RUETGERSWERKE UND TEERVERWERTU) 26 July 1967 (1967-07-26) page 1, column 1, line 29 - line 31 page 1, column 2, line 78 - line 80 example 1	1-8, 11-13
Y	DE 12 25 866 B (TEERVERWERTUNG AG;RUETGERSWERKE AG) 29 September 1966 (1966-09-29) example 1	1-8, 11-13
A	GB 850 909 A (BASF AG) 12 October 1960 (1960-10-12) page 2, column 1, line 22 - line 31 page 2, column 2, line 56 - line 62	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 August 2004

Date of mailing of the international search report

29/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thomas, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/050129

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1076897	A	26-07-1967	DE 1193676 B	26-05-1965
			DE 1225866 B	29-09-1966
			CH 450728 A	31-01-1968
			NL 6500889 A	30-08-1965
			AT 257924 B	25-10-1967
DE 1225866	B	29-09-1966	DE 1193676 B	26-05-1965
			AT 257924 B	25-10-1967
			CH 450728 A	31-01-1968
			GB 1076897 A	26-07-1967
			NL 6500889 A	30-08-1965
GB 850909	A	12-10-1960	DE 1065611 B	
			DE 1066742 B	
			FR 1219985 A	20-05-1960
			NL 238180 A	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
**PCT/FR2004/050129**

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> <b>CIB 7 C08F112/12 C08F4/48</b>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) <b>CIB 7 C08F</b>		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) <b>EPO-Internal, WPI Data</b>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	GB 1 076 897 A (RUETGERSWERKE UND TEERVERWERTU) 26 juillet 1967 (1967-07-26) page 1, colonne 1, ligne 29 - ligne 31 page 1, colonne 2, ligne 78 - ligne 80 exemple 1	1-8, 11-13
Y	DE 12 25 866 B (TEERVERWERTUNG AG;RUETGERSWERKE AG) 29 septembre 1966 (1966-09-29) exemple 1	1-8, 11-13
A	GB 850 909 A (BASF AG) 12 octobre 1960 (1960-10-12) page 2, colonne 1, ligne 22 - ligne 31 page 2, colonne 2, ligne 56 - ligne 62	1-13
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div>		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*Z* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">4 août 2004</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">29/09/2004</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Thomas, D</div>

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/050129

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
GB 1076897	A	26-07-1967	DE	1193676 B	26-05-1965
			DE	1225866 B	29-09-1966
			CH	450728 A	31-01-1968
			NL	6500889 A	30-08-1965
			AT	257924 B	25-10-1967
DE 1225866	B	29-09-1966	DE	1193676 B	26-05-1965
			AT	257924 B	25-10-1967
			CH	450728 A	31-01-1968
			GB	1076897 A	26-07-1967
			NL	6500889 A	30-08-1965
GB 850909	A	12-10-1960	DE	1065611 B	
			DE	1066742 B	
			FR	1219985 A	20-05-1960
			NL	238180 A	